第36卷 第3期 2016年6月
中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection
Vol.36 No.3 Jun. 2016

X70钢输送气态和超临界状态CO_2时的腐蚀行为研究

蒋 秀 宋晓良 屈定荣 刘小辉

中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院 青岛 266071

摘要: 采用失重法和SEM等方法研究了在管道内存在析出水的情况下，输送气态和超临界状态CO_2时X70钢的腐蚀行为。结果表明：在35 ℃，CO_2的压力为4~12 MPa条件下，X70钢的均匀腐蚀速率随压力的增加而逐渐降低；当CO_2压力为4MPa时，金属表面出现了明显的$FeCO_3$沉积，发生了严重均匀腐蚀；在其它压力条件下，金属表面腐蚀产物膜很薄并不连续，发生了小孔腐蚀；从腐蚀角度，存在水的情况下采用气态或超临界状态输送CO_2均存在较严重的腐蚀风险。

关键词: 气态 超临界状态 CO_2 腐蚀 X70钢

中图分类号: TE988.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)03-0225-06

Corrosion Behavior of X70 Mild Steel during Transportation of Gaseous- and Supercritical-CO_2 Fluids

JIANG Xiu, SONG Xiaoliang, QU Dingrong, LIU Xiaohui

SINOPEC Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266071, China

Abstract: The corrosion behavior of X70 mild steel was investigated in the case of water deposited in CO_2 pipeline by means of weight loss method and scanning electron microscopy (SEM). Results showed that general corrosion rate of X70 steel decreased with the increase of CO_2 pressure from 4 to 12 MPa at 35 ℃. $FeCO_3$ film and severe general corrosion was observed at 4 MPa, while thin and discontinuous corrosion product and serious pitting corrosion attack were found under other CO_2 pressure conditions. It is of great corrosion risk to transport CO_2 in gaseous or supercritical status for X70 mild steel if free water is formed in the pipeline.

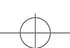
Key words: gaseous, supercritical, CO_2, corrosion, X70 steel

1 前言

CO_2捕集封存技术(CCS)是将燃煤电厂及其它工业排放的CO_2收集起来，通过各种形式储存或使用以避免其排放到大气中的一种前沿技术，是目前减排降碳最有潜力的发展方向，包括碳的捕获、运输、储存或使用。其中，CO_2运输是CO_2从捕获地到储存地或使用地的中间枢纽，在CCS技术应用中起着至关重要的作用。

CO_2的临界温度为31 ℃，临界压力为7.38 MPa。在不同的温度和压力条件下，CO_2可为气态、液态、密相、固态和超临界状态。CO_2输送温度一般低于50 ℃，因此，采用管道输送时，CO_2可为气态、液态、密相或超临界状态。除英国正在计划采用已有管道改输气态CO_2[1,2]外，国外其余CO_2管道主要采用超临界或密相输送。国内现有约100 km的低压气态CO_2管道，超临界CO_2输送管道已进入了设计阶段，即将进入建设和运行阶段。随着我国CO_2减排工作的推进，超临界CO_2输送管道将会迅速发展，预计2030年

定稿日期: 2015-07-21
作者简介: 蒋秀，女，1976年生，博士，高级工程师
通讯作者: 蒋秀，E-mail: jiangx.qday@sinopec.com，研究方向为油气系统及CO_2储运系统的设备腐蚀防护与安全
DOI: 10.11902/1005.4537.2015.120



CO_2管道长度将超过1000 km。

CO_2进入管道前一般需经过净化处理脱除水和其它杂质，但彻底纯化大量CO_2比较困难，花费巨大，因此，管道输送的CO_2均含有一定量的水。在管道运行过程中或异常工况下，水可能从CO_2中析出，沉积到管道底部并被CO_2饱和，其腐蚀性比同pH值盐酸的腐蚀性更强[3]。虽然油气输送和开采过程也存在CO_2腐蚀环境并开展了大量研究[4,5]，但CO_2输送管道的腐蚀与油气输送和开采过程的CO_2腐蚀问题存在本质上的区别[6,7]。

CO_2输送管道泄漏一般不会像油气管道那样造成火灾或爆炸事故，但由于CO_2为无色、无味的窒息性气体，比空气密度大，若CO_2泄漏而未被发现，CO_2可能长期聚集在低洼地区 (如管道沿线的山谷中)[8]。我国人口众多，建设CO_2输送管道可能会经过人口密集区域，因此采用气态输送CO_2可能比采用超临界状态输送CO_2更加安全。腐蚀是管道安全的重要影响因素之一，从腐蚀角度，采用气态运输CO_2是否就一定比超临界状态运输CO_2更加安全还有待进一步研究证实。本文研究了35 ℃，CO_2的压力为4~12 MPa条件下X70钢的腐蚀行为，以期为CO_2输送管道的工艺防腐决策提供依据。

2 实验方法

实验材料为X70碳钢，化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.055，Si 0.20，Mn 1.52，P 0.008，Nb 0.057，Mo 0.21，Ni 0.22，Fe余量。实验温度为35 ℃，CO_2压力为4~12 MPa，溶液为1% (质量分数) NaCl溶液。实验前，通CO_2去除溶液中的O_2，3个尺寸为50 mm×10 mm×3 mm的试样完全浸泡在高温高压釜内的实验溶液中，所有试样工作表面依次经150#，400#和600#水磨砂纸打磨，丙酮超声清洗，干燥，然后用感量为0.1 mg的电子天平称重。当温度和压力达到实验所需值时开始计算实验时间，整个实验周期为3 d。实验后金属表面的腐蚀产物膜清洗液配置及使用方法参照GB/T 16545-1996。采用失重法获得金属的均匀腐蚀速率。采用带有能谱分析 (EDX) 功能的S3400N型扫描电镜 (SEM) 观察试样表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 气态输送CO_2时X70钢的腐蚀行为

由于CO_2的临界温度和临界压力分别为31 ℃和7.38 MPa，因此，在35 ℃，4和6 MPa时CO_2为气态，X70钢的均匀腐蚀速率分别为5和0.46 mm/a，均高于工业腐蚀控制要求的0.1 mm/a，这说明当采用气态输送CO_2时，一旦在管道内析出水，管道将存在明显的腐蚀。

图1为35 ℃时，X70钢的腐蚀产物膜形貌和清除腐蚀产物膜后金属表面形貌。在CO_2压力为4 MPa时，金属表面可观察到典型的颗粒状$FeCO_3$，但$FeCO_3$膜存在破损，清洗腐蚀产物膜后，金属表面存

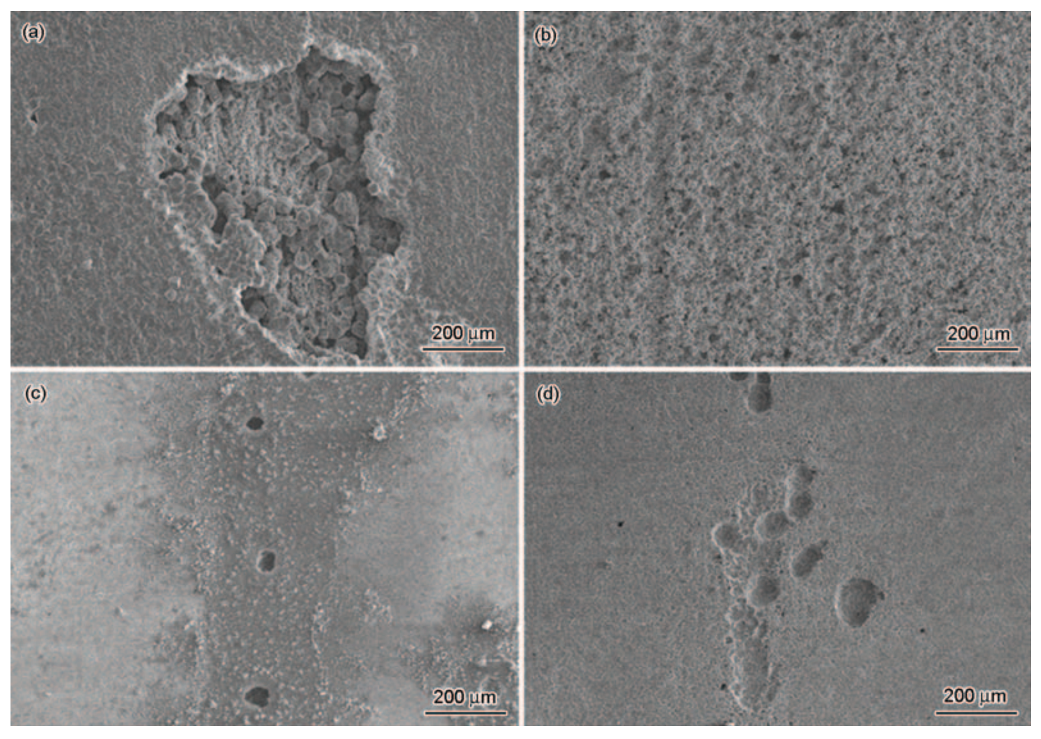


图1 35 ℃不同CO_2压力时X70钢的腐蚀产物膜及清洗腐蚀产物后金属表面形貌

Fig.1 Surface images of the corrosion products (a, c) and metal substrate after film removal (b, d) for X70 steel corroded at 35 ℃ under CO_2 pressures of 4 MPa (a, b) and 6 MPa (c, d)

在严重的均匀腐蚀，这与均匀腐蚀速率测试结果一致。在 CO_2 压力为 6 MPa 时，部分金属表面被腐蚀产物膜覆盖，腐蚀产物膜存在破损，呈小孔状，金属表面的其他部位可观察到金属基体；清洗腐蚀产物膜后，金属表面可观察到明显的小孔腐蚀。

3.2 超临界状态输送 CO_2 时 X70 钢的腐蚀行为

图 2 为 35 ℃，CO_2 压力为 8~12 MPa 时，X70 钢的均匀腐蚀速率随 CO_2 压力的变化。该种条件下 CO_2 为超临界状态。可以看出，X70 钢的腐蚀速率随 CO_2 压力的增加略有下降，但均高于 0.1 mm/a，说明当采用超临界状态输送 CO_2 时，一旦在管道内析出水，管道将存在明显的腐蚀。

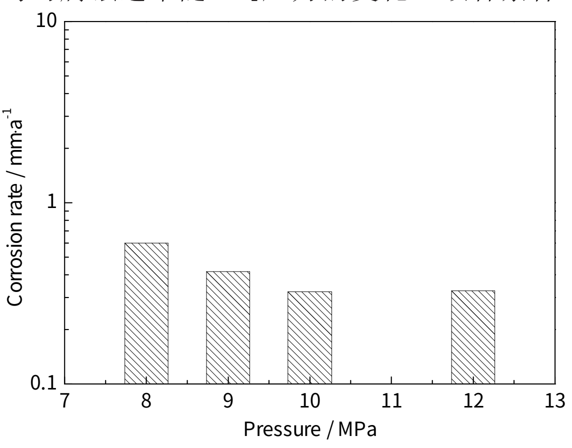


图 2 35 ℃时超临界状态下 X70 钢的均匀腐蚀速率随 CO_2 压力的变化

Fig.2 Variations of general corrosion rate of X70 steel with supercritical CO_2 pressure at 35 ℃

图 3 为 35 ℃，CO_2 压力为 8~12 MPa 时，X70 钢腐蚀产物膜的形貌，其中图 3a，c，e 和 g 分别为图 3b，d，f 和 h 的放大图。可以看出，金属表面的腐蚀产物膜均很薄，不连续，部分金属表面被腐蚀产物膜覆盖，其他金属表面可观察到金属基体和试样打磨痕迹，腐蚀产物膜较疏松。对 8 和 9 MPa 压力下腐蚀产物进行 EDX 分析 (图 4)，发现腐蚀产物膜主要为 Fe_3C 和 $FeCO_3$，其中 Fe_3C 是 X70 碳钢腐蚀后残留的渗碳体，$FeCO_3$ 为 X70 钢在 CO_2 饱和溶液中形成的腐蚀产物。

图 5 为 35 ℃，CO_2 压力为 8~12 MPa 时，清洗了腐蚀产物膜后 X70 钢的表面形貌。可以看出，金属表面均发生了明显的小孔腐蚀。

3.3 气态和超临界状态输送 CO_2 时 X70 钢的腐蚀行为比较

图 6 为 35 ℃，CO_2 压力为 4~12 MPa 时，X70 钢的均匀腐蚀速率随 CO_2 压力的变化。可以看出，金属的均匀腐蚀速率随压力基本上呈现逐渐下降的趋

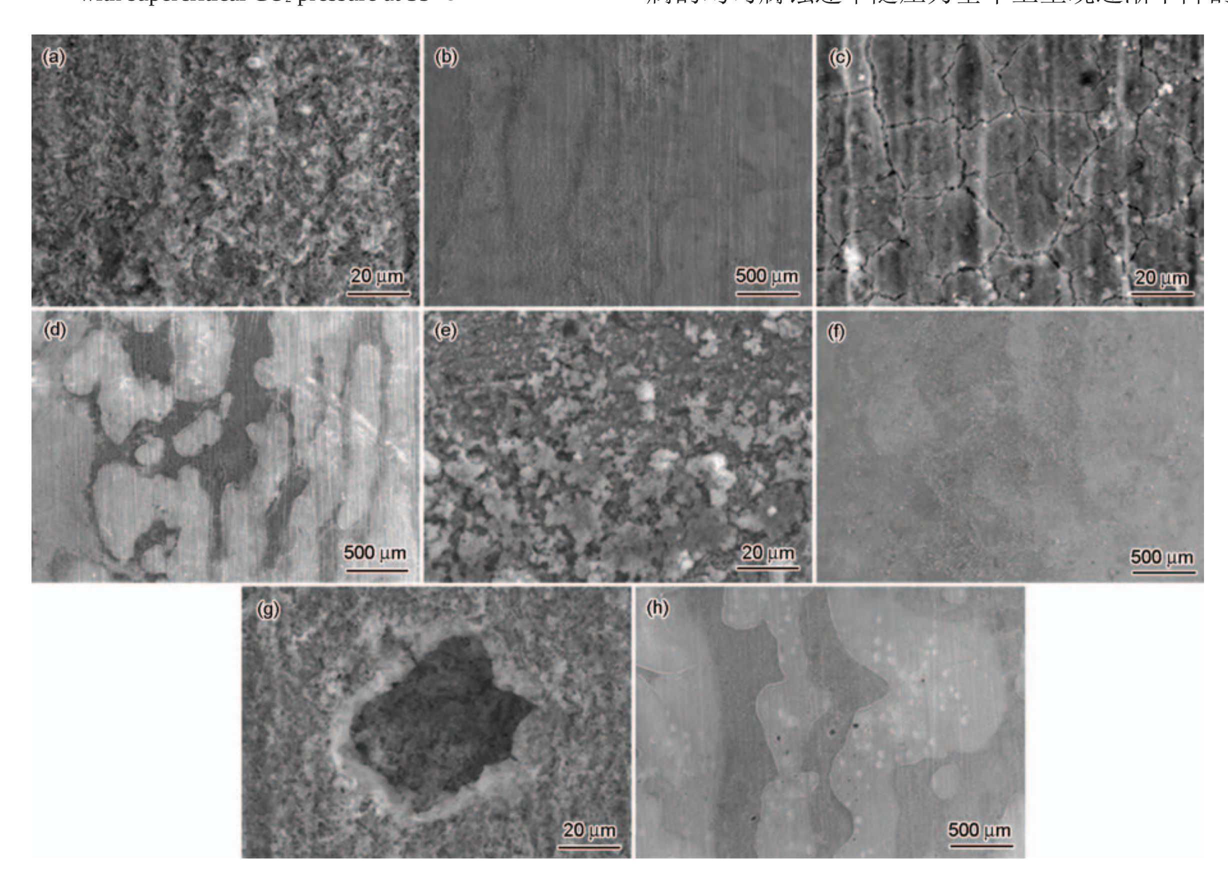
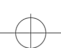


图 3 35 ℃时超临界状态下 X70 钢的腐蚀产物膜形貌

Fig.3 SEM images of corrosion products formed on X70 steel at 35 ℃ under CO_2 pressures of 8 MPa (a, b), 9 MPa (c, d), 10 MPa (e, f) and 12 MPa (g, h)



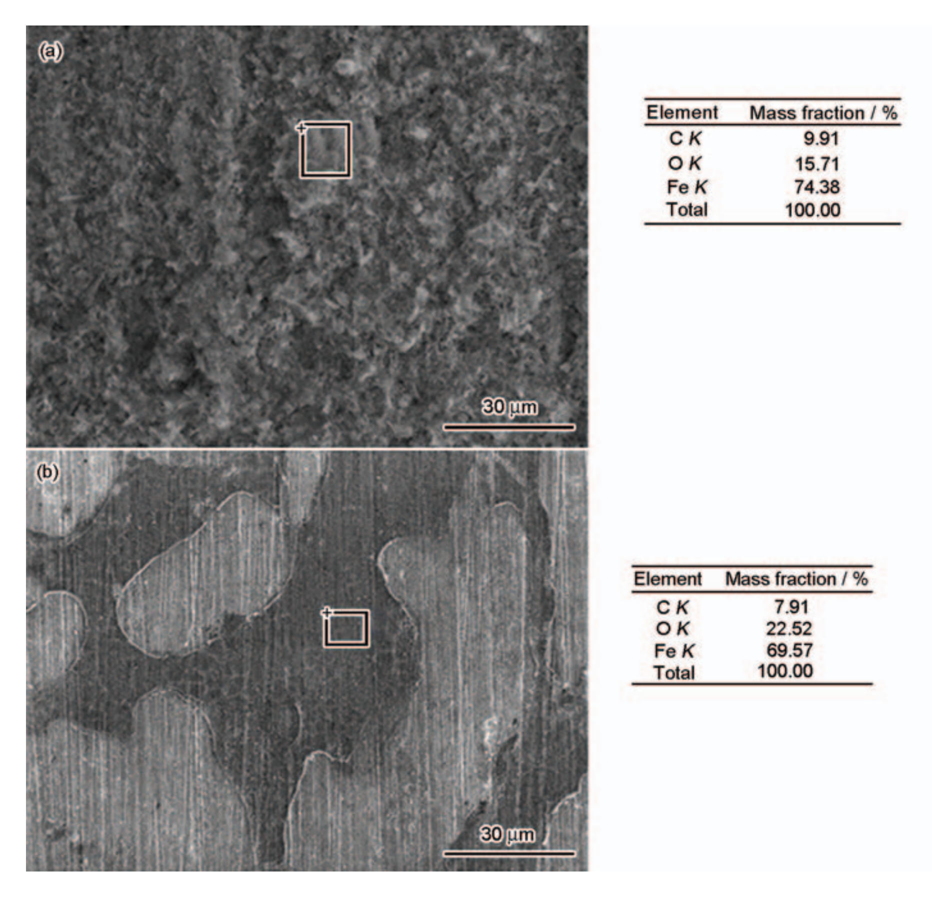


图4 35 ℃，CO_2压力为8和9 MPa条件下X70钢的腐蚀产物膜形貌及EDX分析结果

Fig.4 SEM images and EDX analysis results for X70 steel at 35 ℃under CO_2 pressures of 8 MPa (a) and 9 MPa (b)

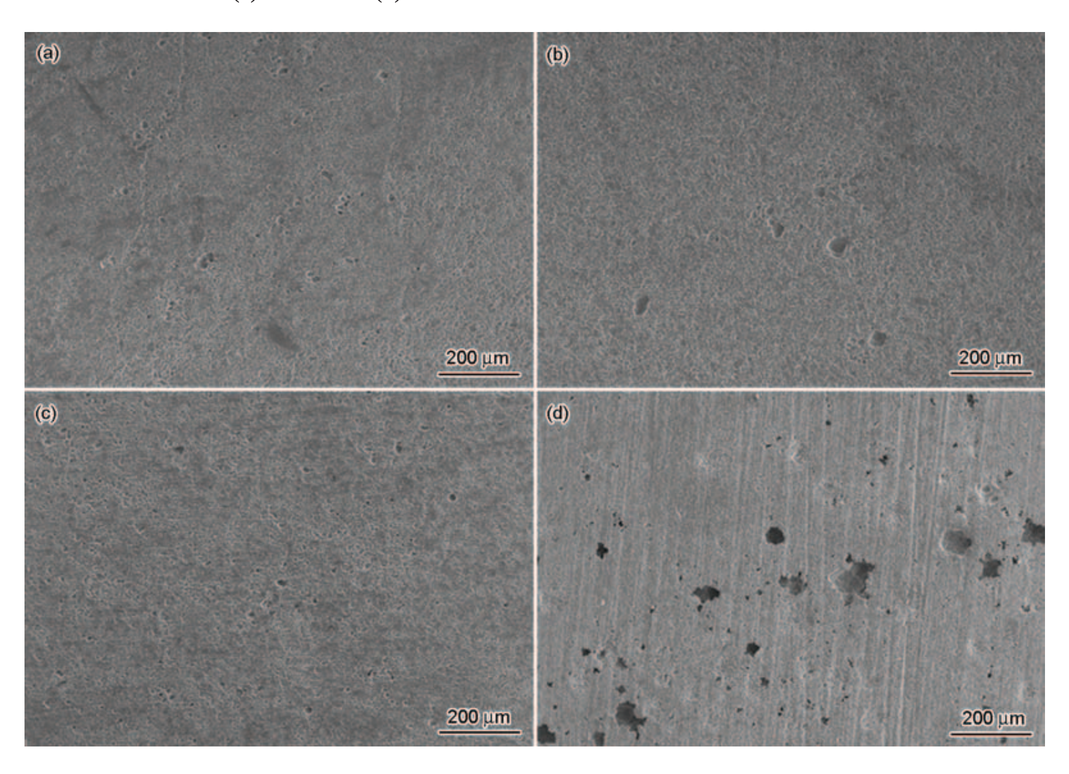
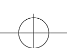


图5 35 ℃，CO_2压力为8~12 MPa时X70钢清除表面腐蚀产物膜后的形貌

Fig.5 Surface morphologies of X70 steel after removal of the corrosion products formed at 35 ℃ under CO_2 pressures of 8 MPa (a), 9 MPa (b), 10 MPa (c) and 12 MPa (d)



势，Seiersten[9]在40 ℃也观察到了相似的变化趋势。这说明当CO_2采用超临界输送时，碳钢的均匀腐蚀速率可能比输送气态CO_2时更低。然而，无论采用气态或超临界状态输送CO_2，X70管道均发生了严重的均匀腐蚀或局部腐蚀 (图1和5)，X65钢管道也出现了相似现象[10]。因此，对于输送CO_2的碳钢管道，无论采用气态还是超临界状态输送工艺，一旦在管道内析出水，管道均会发生严重的腐蚀问题。通过调整CO_2的输送工艺的方式来达到防腐的目的是不可行的，需要严格控制CO_2中的含水量[11,12]，避免在CO_2输送过程中在管道内析出水。在工业现场监测输送CO_2的碳钢管道腐蚀状况时，需要综合考虑均匀腐蚀速率和小孔腐蚀问题。

根据Spycher等[13]和Choi等[14]的模型，可计算不同CO_2压力条件下溶液的pH值。图7为35 ℃，4~12 MPa时，溶液pH值随CO_2压力的变化。可以看出，溶液pH值为3.0~3.2，并随CO_2压力的增加而降低。一般而言，在如此低的pH值下，实验初期X70钢的均匀腐蚀速率比较高。溶液中的Fe^{2+}浓度随实验时间逐渐增加。当Fe^{2+}浓度与溶液中的CO_3^{2-}浓度的沉积大于$FeCO_3$的溶度积时，在金属表面形成$FeCO_3$膜 (见图1和5)。$FeCO_3$膜对金属的进一步腐蚀有一定的抑制作用，因此金属的均匀腐蚀速率随时间逐渐降低[15,16]。由于$FeCO_3$存在缺陷或未在金属表面形成致密的$FeCO_3$膜，金属表面被腐蚀产物膜覆盖的区域和未被腐蚀产物膜覆盖的区域发生了电偶腐蚀，诱使了小孔腐蚀的发生。

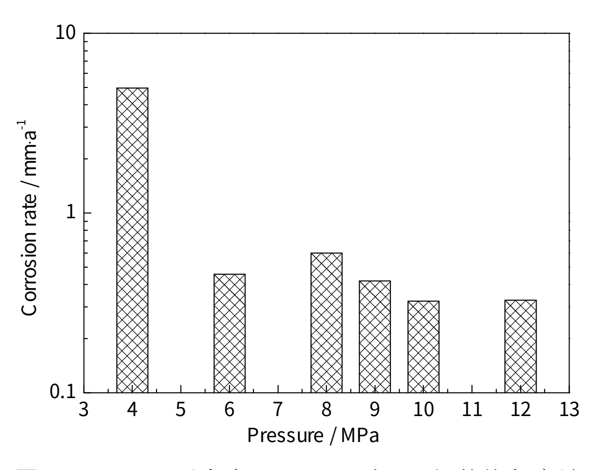


图6 35 ℃，CO_2压力为4~12 MPa时X70钢的均匀腐蚀速率

Fig.6 Variations of general corrosion rate of X70 steel at CO_2 pressure of 4~12 MPa and 35 ℃

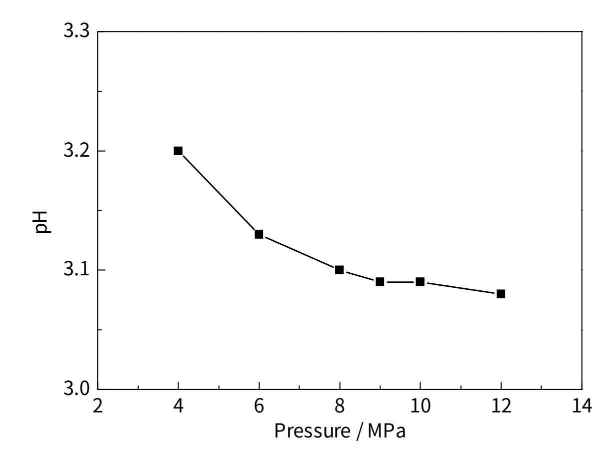


图7 35 ℃时溶液pH值随CO_2压力的变化

Fig.7 Variations of pH value of NaCl solution as a function of CO_2 pressure at 35 ℃

4 结论

(1) 在35 ℃，CO_2压力为4~12 MPa时，X70钢的均匀腐蚀速率随CO_2压力增加呈现逐渐下降的趋势，在4 MPa时发生了严重的均匀腐蚀，6~12 MPa时发生了明显的小孔腐蚀。因此，采用X70钢作为CO_2运输管道时，一旦出现水沉积，无论采用气态还是超临界状态输送工艺，X70钢均会发生严重的均匀腐蚀或小孔腐蚀。

(2) 在35 ℃，CO_2压力为4~12 MPa时，溶液pH值为3.0~3.2，并随CO_2压力增加而逐渐降低。

参考文献

[1] Lone S, Cockerill T, Macchietto S. The techno- economics of a phased approach to developing a UK carbon dioxide pipeline network [J]. J. Pipeline. Eng., 2010, 11(3): 223

[2] Sandana D, Hadden M, Race J, et al. Transport of gaseous and dense carbon dioxide in pipelines: Is there an internal corrosion risk [J]. J. Pipeline. Eng., 2012, 11(3): 229

[3] Waard C D, Milliams D E. Carbonic acid corrosion of steel [J]. Corrosion, 1975, 31(5): 177

[4] Nesic S. Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines-A review [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 4308

[5] Gao K W, Yu F, Pang X L, et al. Mechanical properties of CO_2 corrosion product scales and their relationship to corrosion rates [J]. Corros. Sci., 2008, 50(10): 2796

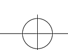
[6] Zuo T, Liu X H, Jiang X, et al. Development of research in corrosion on supercritical CO_2 transportation pipelines [J]. Petrochem. Corros. Prot., 2011, 28(6): 1
(左甜, 刘小辉, 蒋秀等. 超临界CO_2输送管道的腐蚀研究进展 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2011, 28(6): 1)

[7] Jiang X, Qu D R, Liu X H. Supercritical CO_2 pipeline transportation and safety [J]. Oil Gas Storage Transp., 2013, 32(8): 809
(蒋秀, 屈定荣, 刘小辉. 超临界CO_2管道输送与安全 [J]. 油气储运, 2013, 32(8): 809)

[8] Evans W C, Kling G W, Tuttle M L, et al. Gas buildup in lake Nyos, camernoon: The recharge process and its consequences [J]. Appl. Geochem., 1993, 8: 207

[9] Seiersten M. Materials selection for separation, transportation and disposal of CO_2 [A]. Corrosion/01 [C]. Houston: NACE, 2001

[10] Jiang X, Song X L, Zhang Y L, et al. Impact of CO_2 transportation



technology on the corrosion of X65 pipeline steel [A]. Proceedings of CIPC 2013 China International Oil & Gas Pipeline Conference [C]. Langfang, 2013: 41
(蒋秀, 宋晓良, 张艳玲等. CO_2输送工艺对X65管道腐蚀的影响 [A]. Proceedings of CIPC 2013 China International Oil & Gas Pipeline Conference [C]. 廊坊: 2013: 41)

[11] Jiang X, Qu D R, Song X L, et al. Impact of water content on corrosion behavior of CO_2 transportation pipeline [A]. Corrosion/15 [C]. Houston: NACE, 2015

[12] Xiang Y, Wang Z, Yang X, et al. The upper limit of moisture content for supercritical CO_2 pipeline transport [J]. J. Supercrit. Fluid., 2012, 67: 14

[13] Spycher N, Pruess K, Ennis-King J. CO_2-H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 ℃ and up to 600 bar [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2003, 67(16): 3015

[14] Choi Y S, Nesic S. Determining the corrosive potential of CO_2 transport pipeline in high pCO_2-water environments [J]. Int. J. Greenh. Gas Con., 2011, 5: 788

[15] Hua Y, Barker R, Neville A. Comparison of corrosion behavior for X-65 carbon steel in supercritical CO_2-saturated water and water-saturated/unsaturated supercritical CO_2 [J]. J. Supercrit. Fluid., 2015, 97: 224

[16] Choi Y S, Nesic S, Young D. Effect of impurities on the corrosion behavior of CO_2 transmission pipeline steel in supercritical CO_2-water environments [J]. Environ. Sci. Technol., 2010, 44(23): 9233

